

## “TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”

Refere-se o presente relatório a um processo para destruição de poluentes presentes em solos, sendo que o tratamento pode ser realizado “*in situ*” (no próprio local de origem do solo) ou “*on site*” (o solo contaminado é transportado para local preparado para o tratamento). Esta destruição é baseada num processo redox (processo químico) que ocorre na superfície de um semicondutor quando iluminado por luz solar ou artificial.

Dentre os poluentes mais frequentemente detectados em solos, os pesticidas destacam-se por representarem grande risco à saúde ambiental e humana. Os pesticidas são definidos como sendo uma série de substâncias ou mistura de substâncias que se destinam à prevenção da ação ou à destruição direta das formas de vida animal ou vegetal prejudiciais às atividades agropecuárias bem como a seus produtos. Em geral, estes compostos apresentam alta toxicidade e estabilidade no meio ambiente, tendendo a persistir por períodos que variam de poucos meses até anos, dependendo do tipo de composto, das condições ambientais e da dosagem.

As bases científicas que suportam o uso deste invento para os fins reivindicados são discutidos a seguir.

Quando iluminado por fótons, um semicondutor pode promover elétrons da sua banda de valência para a banda de condução. Este processo depende da energia do fóton e da diferença de energia que existe entre estas duas bandas no semicondutor, ou seja, da natureza do semicondutor. Ao promover este elétron, o semicondutor passa a se comportar como um condutor, e a partir do momento que há um receptor e um doador de elétrons, a partícula comporta-se como num curto-circuito. Isto quer dizer que na superfície do semicondutor encontram-se sítios altamente oxidantes e sítios altamente redutores (Nogueira e Jardim, *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 861). São estes sítios os responsáveis diretos e indiretos pela destruição dos pesticidas.

O semicondutor sólido na forma de pó é incorporado ao solo por gradeamento ou técnica de homogeneização similar (1 à 10 kg/T) e exposto à iluminação. Para uma maior eficiência no tratamento, o solo deve ser diariamente

molhado e gradeado. A fonte de iluminação capaz de fornecer fótons com poder de excitar o semicondutor pode ser tanto natural (luz solar) ou luz artificial (lâmpadas incandescentes ou fluorescentes), emitindo radiações que cobrem a faixa do ultravioleta (250 nm) até o infravermelho próximo (1.500 nm).

5 O solo contaminado pode ser tratado "*in situ*" utilizando iluminação natural ou ser tratado "*on site*", ou seja, ser transportado e depositado em *prepared bed* (áreas impermeabilizadas cobertas ou não) sob condições controladas (pH, umidade, temperatura, etc) utilizando iluminação natural e/ou artificial.

No Leste Europeu e América do Norte os níveis de contaminação de solos  
10 são legalmente regulamentados e os processos dominantes nos tratamentos *in situ* de solos são a lavagem ou extração química, a extração de vapor à vácuo e, principalmente a biorremediação (Overcash, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1996**, 26, 337) .

Dentre as tecnologias emergentes aplicadas no tratamento e abate de  
15 poluentes, grande parte delas tem sido voltada para processos destrutivos e não mais para aqueles tradicionais, os quais são baseados principalmente na transferência de fase do poluente. Embora a biorremediação seja a técnica que menos interfere no equilíbrio natural do meio, o processo é lento mesmo com a utilização de microorganismos adaptados e/ou adição de nutrientes, e a  
20 mineralização do poluente nem sempre é atingida.

Nesta última década, a fotocatalise heterogênea mediada pelo uso de semicondutores tem sido um processo destrutivo bastante explorado. A grande maioria dos estudos tem sido feita em fase aquosa, usando o catalisador na forma de suspensão ou suportado em reatores, nesta última forma existem também alguns  
25 estudos em fase gasosa.

A catálise heterogênea usando semicondutores como fotocatalisador tem sido usada com sucesso, conforme já dito, em soluções aquosas e gasosas, mineralizando (ou seja, transformando compostos orgânicos em CO<sub>2</sub> e água) uma vasta classe de compostos. A grande vantagem deste processo frente a outros  
30 processos oxidativos tradicionais é que geralmente a destruição fotocatalítica é total, e os produtos finais são água, dióxido de carbono e sais inorgânicos.

Dentre os semicondutores mais comumente utilizados, a literatura cita os

óxidos metálicos (tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{W}_2\text{O}_3$ , etc), sulfetos metálicos (tais como  $\text{CdS}$ ), além de misturas de óxidos ou mesmo de outras classes de compostos inorgânicos e/ou orgânicos, tais como porfirinas, polipirróis, etc.

Conforme já brevemente descrito, quando iluminado com fótons de energia igual ou superior a energia de banda gap de um semiconductor, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Neste processo, há a formação de lacunas (sítios pobres em elétrons, portanto oxidantes) e de elétrons (sítios redutores) na superfície do semiconductor. Geralmente as lacunas são sítios com alto poder oxidante ( $\sim 3,0 \text{ V}$  *versus* ESC, a pH zero), e podem atuar diretamente no composto a ser destruído, ou então via OH radical gerado na superfície do catalisador a partir das moléculas de água adsorvidas.

Se houver um acceptor de elétrons com grande afinidade para ser reduzido, e assumindo-se a presença do agente a ser oxidado, o processo redox continua indefinidamente até a exaustão de um dos pares presentes. Caso não haja um dos coadjuvantes, o elétron recombina-se com a lacuna, num processo térmico.

Sob o ponto de vista químico, o processo em questão é muito interessante porque quando um semiconductor é excitado pela fonte de irradiação adequada há o estabelecimento de um processo redox que além de se manter indefinidamente enquanto houver redutores e oxidantes presentes, mantém também a integridade do semiconductor.

Para se avaliar a eficiência do processo, foram realizados experimentos utilizando um solo contaminado com dois pesticidas selecionados (Diuron Nortox® e Tordon®) em concentrações de aplicação correspondentes à cerca de 100 vezes a dosagem máxima recomendada para tais produtos. Foi adicionado o semiconductor  $\text{TiO}_2$  1% (p/p), água 10% (p/p) e iluminação natural. As taxas de degradação foram monitoradas através de coleta e extração de amostras de solo em intervalos regulares. Os extratos foram analisados utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

As Figuras 1 e 2 mostram as taxas de destruição obtidas para o Diuron Nortox® e para o Tordon® respectivamente, comparando as taxas de degradação do tratamento utilizando o processo fotocatalítico -  $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$  (■) frente as taxas de degradação obtidas na ausência do catalisador (●). Pode se notar que na

ausência do semicondutor as taxas de desaparecimento dos pesticidas decorrentes de fotólise, biodegradação e volatilização são pequenas frente as taxas apresentadas pelo tratamento. O Tordon® é mais rapidamente degradado que o Diuron® tendo tempos de meia-vida de 2,5 e 5 horas, respectivamente. Na ausência

5 do  $\text{TiO}_2$ , o Tordon® apresenta tempo de meia-vida de 116 horas e o Diuron®, ao final de 120 horas de irradiação apresentou menos de 10% de degradação.

## REIVINDICAÇÕES

1. **“TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”**, caracterizado por possibilitar a destruição de poluentes que estão presentes nos solos, sendo tal destruição baseada em um processo redox que ocorre na superfície de um semicondutor quando iluminado; sendo que na superfície do semicondutor encontram-se sítios altamente oxidantes e sítios altamente redutores.

2. **“TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”**, caracterizado pelo fato de que o semicondutor na forma de pó seja incorporado diretamente ao solo contaminado por grãdeamento ou técnica de homogeneização similar.

3. **“TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”**, caracterizado pelo fato de que o tratamento pode ser aplicado no próprio local onde se deu a contaminação ou em local especialmente preparado para tal, também chamado de *prepared bed*.

4. **“TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”**, caracterizado pelo fato de que a fonte de luz pode ser natural ou artificial proveniente de lâmpadas incandescentes, ou fluorescentes, emitindo radiações que cobrem a faixa de ultravioleta (250 nm) até infravermelho próximo (1.500 nm).

Figura 1

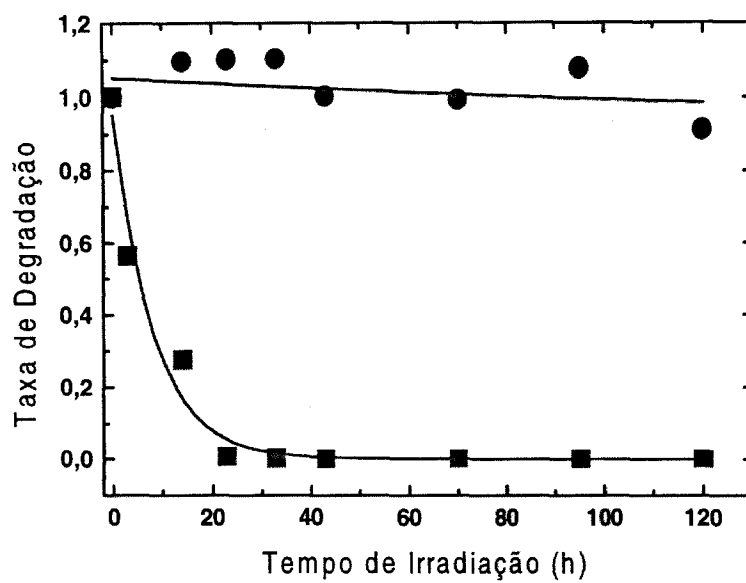
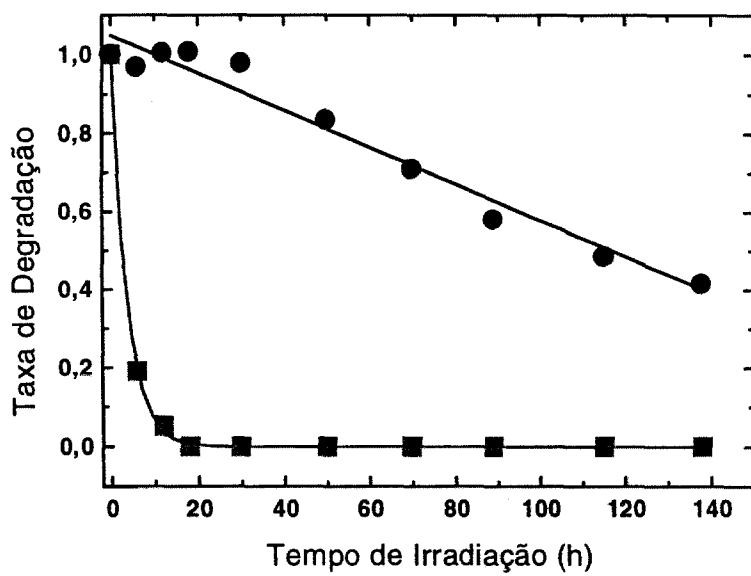


Figura 2



## RESUMO

**“TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS UTILIZANDO SEMICONDUTOR DIÓXIDO DE TITÂNIO”**, utilizando um processo de tratamento “*in situ*” ou “*on site*” de solos contaminados baseado no emprego de um semicondutor,  
5 que deve ser iluminado por uma fonte de luz natural ou artificial.